

F3

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-212297

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)9月18日

C 30 B 29/04
H 01 L 21/205

8518-4G
7739-5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 半導体ダイヤモンドの製造方法

⑯ 特 願 昭61-53101

⑰ 出 願 昭61(1986)3月11日

⑱ 発 明 者	桑 江	良 昇	川崎市幸区小向東芝町1番地	株式会社東芝総合研究所内
⑲ 発 明 者	小 畑	稔	川崎市幸区小向東芝町1番地	株式会社東芝総合研究所内
⑲ 発 明 者	川 島	純 子	川崎市幸区小向東芝町1番地	株式会社東芝総合研究所内
⑲ 発 明 者	佐 藤	金 光	川崎市幸区小向東芝町1番地	株式会社東芝総合研究所内
⑳ 出 願 人	株 式 会 社 東 芝		川崎市幸区堀川町72番地	
㉑ 代 理 人	弁理士 鈴江 武彦		外2名	

明 細 書

1. 発明の名称

半導体ダイヤモンドの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 反応容器内に基板を配置し、前記反応容器内に少なくとも1種の有機化合物及びホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウムもしくはタリウムの単体もしくはその化合物のうち少なくとも1種又は窒素、リン、ヒ素、アンチモン、もしくはビスマスの単体もしくはその化合物のうち少なくとも1種を含有する反応ガスを導入し、該反応ガスに紫外線を照射して光励起及び光分解させ、半導体ダイヤモンドを形成することを特徴とする半導体ダイヤモンドの製造方法。

(2) 紫外線が低圧水銀ランプの185nm線であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の半導体ダイヤモンドの製造方法。

(3) 紫外線がエキシマレーザの193nm発振線(ArF)、222nm発振線(KrCl)、248nm発振線(KrF)又は308nm発振

線(XeCl)のいずれかであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の半導体ダイヤモンドの製造方法。

(4) 反応ガスに水素が含有されていることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の半導体ダイヤモンドの製造方法。

(5) 基板上に電子線を照射することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の半導体ダイヤモンドの製造方法。

(6) 電子線の照射を磁界の存在下で行なうことを特徴とする特許請求の範囲第5項記載の半導体ダイヤモンドの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[発明の目的]

(産業上の利用分野)

本発明は半導体ダイヤモンドの製造方法の改良に関する。

(従来の技術)

ダイヤモンドは、現在知られている物質の中では、硬度、熱伝導率が最も大きく、また極めて

高い弾性率、圧縮強さ、電気絶縁性を備え、かつ透明で化学的にも安定な物質である。したがって、その優れた特性を生かして、治工具への耐摩耗コーティング、太陽電池の保護膜、光学レンズあるいは半導体部品の放熱板等への用途開発が研究されている。

また、ダイヤモンドにホウ素やリン等各種の不純物をドーピングすることにより、P型半導体やN型半導体を製造することができる。半導体ダイヤモンドは500℃以上の高温に耐え、放射線にも強く、しかも電子や正孔の移動速度も半導体として一般に使用されているシリコンよりも大きい。このため、半導体ダイヤモンドはスーパーコンピュータ、自動車のエンジンルーム内での制御、高温環境で作業するロボットの制御、電力関連の制御、大量の放射線を浴びる原子力装置や宇宙機器への応用が期待できる。

このため、半導体ダイヤモンドの製造研究が盛んに行なわれているが、従来知られている金属触媒を用いた高温・高圧下における方法で製造され

ことは極めて困難である。

そこで、これらの欠点を解消するために、プラズマ中で炭化水素と不純物元素の化合物、例えばジボランとを分解して活性種を生成させ、各種基板表面に半導体ダイヤモンドを成長させるプラズマ化学気相成長法が開発されている（特開昭58-135117、特開昭59-63732、特開昭59-137396）。このプラズマ化学気相成長法では、当然、放射線損傷による欠陥が生じることはない。

しかし、プラズマ化学気相成長法を用いた場合、半導体ダイヤモンドの成長速度が小さく、しかも小さな面積にしか成長できないという問題がある。また、プラズマを用いているため、周囲の構成材料の成分がプラズマ中に取り込まれ、その結果ダイヤモンドが汚染されて半導体特性が劣化するという問題もある。

（発明が解決しようとする問題点）

本発明は上記問題点を解消するためになされたものであり、低温・低圧下で欠陥や汚染のない

半導体ダイヤモンドには、金属触媒が混入されたりする欠点がある。また、高価な高圧装置を必要とし、その操作も煩雑で高度の技術を要する。しかも、こうした半導体ダイヤモンドはいずれも、一般に塊状又は粒状の形状を有し、膜の製造は困難であるため、ダイヤモンドが備える有用な特性を十分に活用できていない。

このようなことから最近では、低温・低圧下で半導体ダイヤモンドを製造する研究が活発に進められている。

その主要な方法の1つとして、加熱したダイヤモンド基体に炭素と不純物元素とを同時にイオン注入して、基体表面に半導体ダイヤモンド膜を形成する方法がある（米国特許第4277293号）。この方法では不純物元素の種類を途中で変えることによりPN接合を形成することもできる。

しかし、この方法では、イオン注入工程に起因して放射線損傷による欠陥が生じる。このため、イオン注入後に加熱処理を行なって放射線損傷を除去しているが、それでも欠陥を完全に排除く

半導体ダイヤモンドを迅速に製造し得る方法を提供することを目的とするものである。

（発明の構成）

（問題点を解決するための手段）

本発明の半導体ダイヤモンドの製造方法は、反応容器内に基板を配置し、前記反応容器内に少なくとも1種の有機化合物及びホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウムもしくはタリウムの単体もしくはその化合物のうち少なくとも1種又は窒素、リン、ヒ素、アンチモン、もしくはビスマスの単体もしくはその化合物のうち少なくとも1種を含有する反応ガスを導入し、該反応ガスに紫外線を照射して光励起及び光分解させ、半導体ダイヤモンドを形成することを特徴とするものである。

本発明方法を実施するにあたっては、まず通常の気相成長法で用いられる反応容器中に基板を配置する。基板の材料としては、ポリエチレン、ポリテトラフルオロエチレンのような各種有機材料、各種の単体金属、合金、セラミックス、ガラス又

はこれらの複合材料が用いられるが、特に限定されない。

次に、反応容器内に反応ガスを導入する。反応ガスとしては、ダイヤモンド源としての少なくとも1種の有機化合物と不純物源とを含有していることが必要である。有機化合物としては、比較的低分子量でかつ不飽和結合を有するものが好適で、具体的にはエチレン、アセチレン、ブタジエン又はこれらの誘導体を挙げることができる。

また、不純物源としては、P型半導体を製造する場合には周期表のⅢb族の元素の単体もしくはその化合物が用いられる。具体的には、B、Al、Ga、In、Tl、 B_2H_6 、 B_4H_{10} 、 CH_3BCl_2 、 $((CH_3)AlBr)_2$ 、 $(CH_3)_2AlCl$ 、 $((CH_3)_3Al)_2$ 、 Ga_2H_6 、 $(CH_3)_3Ga$ 、 $(CH_3)_2GaBH_4$ 、 $(CH_3)_3In$ 、 $(CH_3)_3Tl$ 等のうち少なくとも1種が挙げられる。

ここで、例えばBは融点が2225℃と高いの

で、電子ビーム加熱又はスパッタ法により蒸発させて用いる。また、例えば

$((CH_3)_3Al)_2$ は常温では液体であるが、揮発性なので加熱により気化させて用いる。更に、例えば B_2H_6 は常温で気体なのでそのまま用いる。

また、N型半導体を製造する場合には周期表のVb族の元素の単体又はその化合物が用いられる。具体的には、 N_2 、P、As、Bi、Sb、 NH_3 、 PH_3 、 AsH_3 、 N_2H_4 、 CH_3AsBr_2 、 CH_3AsH_2 、 $(CH_3)_3As$ 、 $(CH_3)_3Bi$ 、 $(C_2H_5)_3Bi$ 、 SbH_3 、 $ClCH_2SbCl_2$ 、 CH_3SbH_2 、 $(CF_3)_3Sb$ 等のうち少なくとも1種が挙げられる。

ここで、例えばAsは融点が817℃と高いので、抵抗加熱により蒸発させて用いる。また、例えば $(CH_3)_3Bi$ は常温では液体であるが、揮発性なので加熱により気化させて用いる。更に、

例えば CH_3AsH_2 は常温では気体なのでそのまま用いる。

反応ガス中のこれら元素の単体又はその化合物と有機化合物との適切な混合比は目的とする半導体特性及び反応条件により左右されるので、特に限定されないが、一般的には原子比で(不純物)/(炭素) $=10^{-3} \sim 10^{-2}$ の範囲が好適である。

また、反応ガスの中に水を所定量混合すると、ダイヤモンドの析出速度が大きくなるうえ、形成されるダイヤモンドの半導体特性が向上するので有効である。混入させる水の適量は他の反応条件によっても左右されるため、特に限定されないが、例えば体積比で(有機化合物)/(水) $=0.001 \sim 1.0$ の範囲が好ましい。これは、後述するように紫外線照射によって励起して分解・生成した活性水素が、有機化合物の励起・分解を促進したり、副生する黒鉛、無定形炭素等の非ダイヤモンド成分と反応してこれらを除去することが推定されるためである。

なお、反応容器内のガス圧は反応ガスの構成に

よって異なり、特に限定されるものではないが、例えば $10^2 \sim 10^4$ Torrの範囲が好ましい。また、基板自体は加熱してもしなくてもよいが、加熱するとダイヤモンドの成長速度も大きくなり、特性も良好であるので有効である。特に、基板を400℃以上にすると、ダイヤモンド中の非ダイヤモンド成分が減少するほか、ダイヤモンドと基板との密着性も向上するので望ましい。基板の加熱方法としては、外部に基板加熱専用の加熱源を設けてもよいが、電子線を照射する場合には電子線そのもので加熱してもよく、両者を併用してもよい。また、電子線強度が大きすぎて、基板が不適当に過熱される場合には、外部に冷却源を設けて基板を冷却してもよい。

次いで、反応ガスに所定波長の紫外線を照射して反応ガス中の有機化合物を光励起及び光分解させる。用いる紫外線は、ガス成分の化学結合エネルギーとの関係から適宜選択されるが、例えば低圧水銀ランプから発光する波長185 nmの紫外線又はエキシマレーザの193 nm発振線

(ArF)、222nm発振線(KrCl)、248nm発振線(KrF)もしくは308nm発振線(XeCl)のいずれかを好適なものとして挙げることができる。

紫外線は基板の表面近傍に存在する反応ガスに照射する。この際、紫外線は基板の表面に平行に照射することが望ましい。これは、紫外線を基板表面に垂直な方向から照射すると、生成した半導体ダイヤモンドを直撃して損傷を発生させるおそれがあるためである。勿論、損傷が発生しない場合には、例えば斜め方向から紫外線を照射することもできる。なお、製造方法によっては、紫外線を基板の表面に垂直に照射した方が、基板が活性化され、ダイヤモンドの成長速度が増加することもある。

また、紫外線照射前又は紫外線照射中に、基板の表面に電子線を照射すると、基板表面が活性化してダイヤモンドの成長速度が大きくなるうえ、ダイヤモンドが膜状に形成された場合、表面平滑性、基板との密着性及び半導体特性も向上するの

で有効である。更に、基板が比較的大きな面積を有する場合でも電子線を走査照射することによって表面活性を高めると、広い面積にも比較的容易に半導体ダイヤモンドを形成することができる。

なお、電子線の照射条件は無放電、すなわち気体放電が起らない条件が選択されるが、実用上、加速電圧を50～800V、電流密度を10～300mA/cm²とすることが好ましい。また、電子線照射時に5～500ガウスの磁界を印加すると、電子線の照射効果を一層顕著にすることができる。

なお、以上の説明では、①基板設置、②反応ガス導入、③紫外線照射の順序で操作を行なう場合について説明したが、この順序に限定されるものではなく、例えば②と③の順序を逆にしてもよい。

(作用)

上記のような本発明方法によれば、反応ガス中の有機化合物は紫外線照射によって光励起及び光分解して活性な化学種となり、これが基板表面に順次析出してダイヤモンドを形成するとともに

不純物元素を同時に取込んで半導体特性を示すようになる。また、プラズマを用いないので、半導体ダイヤモンドの成長速度が速く、広い面積にも比較的容易に半導体ダイヤモンドを形成することができ、しかもダイヤモンドが汚染されることがなく良好な半導体特性を示す。

なお、不純物源を例えば最初にB₂H₆とし、途中でAsH₃に変えることによりPN接合を形成することも可能である。

(実施例)

以下、本発明の実施例を図面を参照して説明する。

実施例1

第1図は本発明の一実施例で用いられる反応装置の概略構成図である。第1図において、反応容器1の底面にはガス入口2及びガス出口3が設けられている。また、反応容器1内の下部には基板ホルダ4が設けられており、この基板ホルダ4上に基板5が保持され、基板ホルダ4の下方には基板5加熱用の加熱源6が設けられている。更に、

反応容器1の側壁には窓が設けられ、その外部にはシリンドリカルレンズ7及び石英ビームスプリッター8が順次設けられている。そして、図示しないエキシマレーザからのエキシマレーザ光9はビームスプリッター8及びシリンドリカルレンズ7を通過してシートビームとなり、反応容器1側壁に設けられた窓から入射して基板5表面に平行に照射される。

上記反応装置を用い、以下のようにして半導体ダイヤモンドを製造した。まず、基板ホルダ4上に基板5としてシリコンウェハを設置し、加熱源6で加熱して450℃に保持した。次に、ガス入口2から反応容器1内にエチレン、ホスフィン及び水素の混合ガス(ここで、エチレンと水素との体積比は1:200、エチレン中の炭素とホスフィン中のリンとの原子比は1:10³に設定した)を30ml/minの流量で導入し、ガス出口3から排気して反応容器1内を約40Torrに維持した。次いで、エキシマレーザ光(ArF、193nm発振線)をシリンドリカルレンズ7で集光して厚

み1.4 mm、幅11 mmのシートビームにし、ビームと基板5表面との間に0.4 mmの距離を保持して基板5表面に平行に照射した。この状態で、レーザー光をレーザーパルスの繰返し周波数1 Hz、パルス幅20 nsで30分間照射し続けた。

この結果、基板5表面に平均厚み2 μmのN型半導体ダイヤモンド膜が形成された。得られた膜は、室温で $10^4 \Omega \text{ cm}$ 程度の比抵抗値を示した。また、X線回折、ラマンスペクトル、エネルギー損失スペクトル等の測定から、この膜はダイヤモンド結晶構造を有することが確認された。

実施例2

第2図は本発明の他の実施例で用いられる反応装置の概略構成図である。なお、第2図中、第1図と同一の部材には同一の番号を付して説明を省略する。第2図において、反応容器1内の上部には電子銃室11が設けられ、その内部には電子銃12が設置されて電子銃室11下部に形成された電子線出口13から電子線14を基板5上に照射できるようになっている。また、反応容器1の

上面には排気口15が設けられている。

上記反応装置を用い、以下のようにして半導体ダイヤモンドを形成した。まず、基板ホルダ4上に基板5としてモリブデン板を設置し、加熱源6で加熱して100℃に保持した。次に、ガス入口2から反応容器1内にアセチレン、ジボラン及び水素の混合ガス(ここで、アセチレンと水素との体積比は1:350、メタン中の炭素とジボラン中のホウ素との原子比は1:10³に設定した)を10 ml/minの流量で導入し、ガス出口3から流出させながら、排気口15から排気して反応容器1内を約10 Torrに維持した(ただし、電子銃室11内は約10⁻⁴ Torrに維持した)。つづいて、加速電圧400 V、電流密度200 mA/cm²の条件で、電子銃12から基板5表面に電子線14を照射した。この電子線照射により基板温度は500℃に上昇した。次いで、エキシマレーザー光(ArF、193 nm発振線)をシリンジカルレンズ7で集光して厚み1.4 mm、幅11 mmのシートビームにし、ビームと基板5表面との間に

0.4 mmの距離を保持して基板5表面に平行に照射した。この状態で、レーザー光をレーザーパルスの繰返し周波数1 Hz、パルス幅20 nsで30分間照射し続けた。

この結果、基板5表面には平均厚み約3 μmのP型半導体ダイヤモンド膜が形成された。得られた膜は、室温で $10^5 \Omega \text{ cm}$ 程度の比抵抗値を示した。また、X線回折、ラマンスペクトル、エネルギー損失スペクトル等の測定から、この膜はダイヤモンド結晶構造を有することが確認された。

(発明の効果)

以上詳述した如く本発明方法によれば、基板表面に良好な半導体特性を備えたダイヤモンドを速い速度で、かつ広い面積にも容易に形成することができる等工業上極めて顕著な効果を奏するものである。

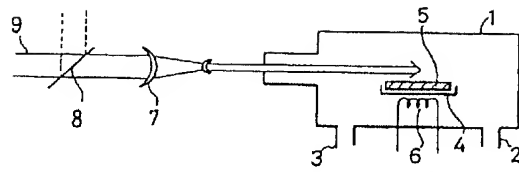
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例1で用いられた半導体ダイヤモンドを形成するための反応装置の概略構成図、第2図は本発明の実施例2で用いられた

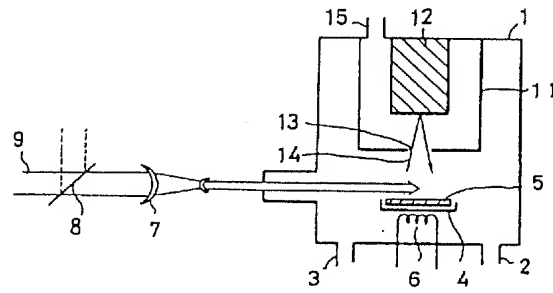
半導体ダイヤモンドを形成するための反応装置の概略構成図である。

1…反応容器、2…ガス入口、3…ガス出口、4…基板ホルダ、5…基板、6…加熱源、7…シリンジカルレンズ、8…石英ビームスプリッター、9…エキシマレーザー光、11…電子銃室、12…電子銃、13…電子線出口、14…電子線、15…排気口。

出願人代理人 弁理士 鈴江武彦



第 1 図



第 2 図

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-212297

(43)Date of publication of application : 18.09.1987

(51)Int.Cl.

C30B 29/04
H01L 21/205

(21)Application number : 61-053101

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 11.03.1986

(72)Inventor : KUWAE YOSHINORI
OBATA MINORU
KAWASHIMA JUNKO
SATO KANEMITSU

(54) PRODUCTION OF SEMICONDUCTOR DIAMOND

(57)Abstract:

PURPOSE: A base plate is placed in the reactor, the reaction gas composed of organic compounds and specific dopes is introduced into the reactor under irradiation with ultraviolet rays to form the titled diamond of excellent semiconductor properties easily at a high speed over a wide area on the base.

CONSTITUTION: A base plate 5 such as silicon wafer is placed on the holder 4 in the reactor 1, when needed, heated over 400° C with heater 6. Then, the reaction gas which is composed of at least one of organic compound such as ethylene, at least one of dopants such as elements or compounds of B, Al, Ga, In or Tl such as boron or elements or compounds of N, P, As, Sb or Bi such as PH₃, when necessary containing H₂ is introduced from the inlet 2 so that the pressure is adjusted to 10⁻²W10⁻⁴Torr. The reactor is irradiated with ultraviolet rays 9 such as excimer laser beams (ArF, 193nm) through cylindrical lens 7, quartz beam splitter 8 in a sheet beam to effect excitement and photolysis and form semiconductor diamond of 2μ thickness on the average on the base 5.

